

No title available.

Patent Number: DE10023717
Publication date: 2001-11-22
Inventor(s): ARLT WOLFGANG (DE); PUPPE LOTHAR (DE); WEGENER GERHARD (DE);
WEISBECK MARKUS (DE)
Applicant(s):: BAYER AG (DE)
Requested Patent: ☐ DE10023717
Application Number: DE20001023717 20000517
Priority Number(s): DE20001023717 20000517
IPC Classification: B01J23/48 ; C07D301/10
EC Classification: C07D301/10
Equivalents: ☐ WO0187479

Abstract

The invention relates to shaped bodies containing organic-inorganic hybrid material in addition to gold and/or silver particles, to a method for the production thereof and to the use of the same as catalysts. The shaped-body catalysts are characterized by a longer service life than the original powder catalysts, in addition to a high selectivity and productivity. The inventive shaped-body catalysts also enable pressure losses to be kept to a negligible level in technically sophisticated reactors, for example fixed-bed reactors.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 23 717 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
B 01 J 23/48
C 07 D 301/10

②① Aktenzeichen: 100 23 717.7
②② Anmeldetag: 17. 5. 2000
④③ Offenlegungstag: 22. 11. 2001

DE 100 23 717 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Weisbeck, Markus, Dr., 51067 Köln, DE; Wegener,
Gerhard, Dr., 40822 Mettmann, DE; Arlt, Wolfgang,
42929 Wermelskirchen, DE; Puppe, Lothar, Dr.,
51399 Burscheid, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Formkörper, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung dieser Formkörper zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper, enthaltend organisch-anorganisches Hybridmaterial sowie Gold- und/oder Silberpartikel, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Katalysator. Die Formkörper-Katalysatoren zeigen bei hohen Selektivitäten und Produktivitäten längere Katalysatorstandzeiten als die ursprünglichen Pulverkatalysatoren. Die erfindungsgemäßen Formkörper-Katalysatoren ermöglichen weiterhin die Realisierung von sehr geringen Druckverlusten in technisch relevanten Reaktoren wie z. B. Festbetreaktoren.

DE 100 23 717 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper, enthaltend organisch-anorganisches Hybridmaterial sowie Gold- und/oder Silberpartikel, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Katalysator. Die Formkörper-Katalysatoren zeigen bei hohen Selektivitäten und Produktivitäten längere Katalysatorstandzeiten als die ursprünglichen Pulverkatalysatoren. Die erfindungsgemäßen Formkörper-Katalysatoren ermöglichen weiterhin die Realisierung von sehr geringen Druckverlusten in technisch relevanten Reaktoren wie z. B. Festbettreaktoren.

[0002] Gold- und Titanhaltige Pulverkatalysatoren sind u. a. aus den Patenten US-A-5 623 090, WO-98/00415-A1, WO-98/00414-A1, EP-A1-0 827 779, DE-A1-199 18 431 und WO-99/43431-A1 bekannt. Jedoch werden organisch-anorganische Hybridmaterialien nicht offenbart.

[0003] Aus den älteren Anmeldungen DE-199 59 525 und DE-199 20 753 sind Pulverkatalysatoren enthaltend organisch-anorganische Hybridmaterialien bekannt. Es werden jedoch keine Formkörper offenbart.

[0004] Alle bisher publizierten Verfahren haben den Nachteil, dass die offenbarten Katalysatoren mit der Zeit desaktivieren.

[0005] Rein anorganische Pulverkatalysatoren zeigen in der Regel bei Normaldruck typische Halbwertszeiten von 0,5 bis max. 10–50 h. Temperatur- und/oder Druckerhöhung zur Steigerung des Umsatzes verkürzen die Halbwertszeiten weiter. Alle diese Pulverkatalysatoren, die durch Imprägnierung der rein anorganischen Silikatoberfläche mit Titanprecursoren in Lösung und nachfolgender Goldbelegung durch Abscheidung-Ausfällung (deposition-precipitation) und anschließender Calcinierung unter Luftatmosphäre erhaltenen Materialien können deshalb nicht in großtechnischen Anlagen eingesetzt werden.

[0006] Die Katalysatoraktivität und die Katalysatorstandzeit werden wesentlich durch die Verwendung von Gold- und titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridträgermaterialien, wie in den älteren Anmeldungen DE-199 59 525 und DE-199 20 753 beschrieben, gesteigert. Katalysatoren auf Basis von organisch-anorganischen Hybridmaterialien zeigen in Alkenoxidationsprozessen bei Normaldruck typische Halbwertszeiten von 500–2000 Stunden. Temperatur- und Druckerhöhung zur Steigerung des Umsatzes verkürzen die Halbwertszeiten nur wenig. Trotzdem lassen sich diese Pulverkatalysatoren nur schwierig in großtechnischen Verfahren einsetzen, da sie bei technischen Verfahren unter Verwendung eines Festbettes extrem hohe Druckverluste, ausgeprägte Kanalbildung und Hot-spots zeigen.

[0007] Für technische Prozesse ist eine Entwicklung von Katalysatoren wünschenswert, die bei exzellenten Selektivitäten und hohen Produktivitäten technisch interessante Standzeiten erreichen. Weiterhin ist ein möglichst geringer Druckverlust über der Katalysatorschüttung wünschenswert.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, neue Formkörper-Katalysatoren mit niedrigen Druckverlusten für technische Prozesse bereitzustellen, die analoge Selektivitäten und Produktivitäten wie die ursprünglichen Pulverkatalysatoren liefern.

[0009] Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung dieser hochaktiven Formkörper-Katalysatoren zu entwickeln.

[0010] Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein technologisch einfaches Gasphasenverfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit einem gasförmigen Oxidationsmittel an diesen Formkörper-Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, welches bei hohen Katalysatorproduktivitäten, sehr hohen Selektivitäten und technisch interessanten Katalysatorstandzeiten zu hohen Ausbeuten und geringen Kosten führt.

[0011] Eine weitere Aufgabe bestand darin, einen alternativen Formkörper-Katalysator zur Direktoxidation von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen.

[0012] Eine weitere Aufgabe bestand darin, die Nachteile der bekannten Pulverkatalysatoren wenigstens teilweise zu beseitigen.

[0013] Die Aufgaben werden gelöst durch Formkörper, enthaltend organisch-anorganische Hybridmaterialien sowie Gold- und/oder Silberpartikel.

[0014] Organisch-anorganische Hybridmaterialien im Sinne der Erfindung sind organisch modifizierte Gläser, die bevorzugt in Sol-Gel-Prozessen über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen meist niedermolekularer Verbindungen entstehen und im Netzwerk terminale und/oder verbrückende organische Gruppen und vorteilhaft freie Siliziumwasserstoffeinheiten enthalten und sind in DE-199 59 525 und DE-199 20 753 beschrieben, die für US-amerikanische Praxis hiermit als Referenz in die Anmeldung aufgenommen werden.

[0015] Bevorzugt wird Titan- und Silizium-haltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial gegebenenfalls mit einem Anteil von freien Siliziumwasserstoffeinheiten.

[0016] Die Formkörper enthalten nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel auf einem organisch-anorganischen Hybridmaterial. Im katalytisch aktiven Zustand liegt Gold und/oder Silber hauptsächlich als elementares Metall (Analyse durch X-ray absorption spectroscopy) vor. Kleine Gold- und/oder Silberanteile können auch in einem höheren Oxidationszustand vorliegen. Nach TEM-Aufnahmen zu urteilen liegt der größte Anteil des vorhandenen Goldes und/oder Silbers auf der Oberfläche des organisch-anorganischen Hybridmaterials vor. Es handelt sich um Gold- und/oder Silbercluster im Nanometermaßstab. Bevorzugt besitzen die Goldpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 50 nm, bevorzugt 2 bis 15 nm und besonders bevorzugt 2,1 bis 10 nm. Bevorzugt besitzen die Silberpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 nm, bevorzugt 0,5 bis 40 nm und besonders bevorzugt 0,5 bis 20 nm.

[0017] Die Goldkonzentration im Formkörper sollte im Bereich von 0,001 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,005–1,5 Gew.-% Gold betragen.

[0018] Die Silberkonzentration sollte im Bereich von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% Silber betragen.

[0019] Aus ökonomischen Gründen sollte der Edelmetallgehalt die minimal notwendige Menge zur Erlangung höchster Katalysatoraktivität betragen.

[0020] Die Erzeugung der Edelmetallpartikel auf dem organisch-anorganischen Hybridmaterial ist nicht auf eine Methode beschränkt. Zur Generierung von Gold- und/oder Silberpartikeln seien hier einige Beispielf Verfahren wie Abscheidung-Ausfällung (Deposition-Precipitation) wie in EP-B-0 709 360 auf S. 3, Z. 38 ff. beschrieben, Imprägnierung in Lösung, Incipient-wetness, Kolloid-Verfahren, Sputtern, CVD, PVD genannt. Es ist ebenfalls möglich, Vorläuferverbindungen der Edelmetalle direkt in einen Sol-Gel-Prozeß zu integrieren. Nach Trocknung und Temperung der edelmetallhaltigen Gele werden ebenfalls nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel erhalten.

[0021] Unter Incipient-wetness wird die Zugabe einer Lösung enthaltend lösliche Gold- und/oder Silberverbindungen zum Oxid-haltigen Trägermaterial verstanden, wobei das Volumen der Lösung auf dem Träger kleiner oder gleich als das Porenvolumen des Trägers ist. Somit bleibt der Trä-

ger makroskopisch trocken. Als Lösungsmittel für Incipient Wetness können alle Lösungsmittel verwendet werden, in denen die Edelmetallverläufer löslich sind, wie Wasser, Alkohole, Ether, Ester, Ketone halogenierte Kohlenwasserstoffe usw. Bevorzugt werden nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel nach den Methoden Incipient Wetness und Abscheidung-Ausfällung erzeugt.

[0022] Das pulverförmige organisch-anorganische Hybridmaterial wird vorteilhaft vor und/oder nach der Edelmetallbelegung durch thermische Behandlung bei im Bereich von 100–1000°C in verschiedenen Atmosphären wie Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid aktiviert.

[0023] Bevorzugt ist eine thermische Aktivierung bei im Bereich von 150–400°C in sauerstoffhaltigen Gasen wie Luft, oder Sauerstoff-Wasserstoff bzw. Sauerstoff-Edelgas-Gemischen oder Kombinationen davon oder unter Inertgasen bei im Bereich von 150–1000°C wie Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Edelgasen oder Kombinationen davon. Besonders bevorzugt erfolgt die Aktivierung der pulverförmigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien unter Inertgasen im Temperaturbereich von 200–600°C. Es kann aber auch vorteilhaft sein, die pulverförmigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien bei Temperaturen im Bereich von 200–1000°C zu tempern und diese dann anschließend mit Edelmetall zu belegen. Die thermisch aktivierten (getemperten) organisch-anorganischen Hybridmaterialien zeigen häufig eine signifikant höhere katalytische Aktivität und eine verlängerte Standzeit im Vergleich zu bekannten Katalysatoren.

[0024] Die katalytisch aktiven edelmetallhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien, die anschließend zu Formkörpern verarbeitet werden, enthalten, bezogen auf Siliziumoxid als Basiskomponente, zwischen 0,1 und 20 Mol-% Titan, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Mol-%, besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 7 mol.%. Das Titan liegt in oxidischer Form vor und ist bevorzugt chemisch über Si-O-Ti-Bindungen in das Siliziumoxid-Gitter eingebaut oder angebonden. Aktive Katalysatoren dieser Art weisen nur sehr untergeordnet Ti-O-Ti-Domänen auf.

[0025] Ohne hieran gebunden sein zu wollen, nehmen wir an, dass in aktiven Katalysatoren auf Basis von organisch-anorganischen Hybridmaterialien Titan über Heterosiloxanbindungen an Silicium gebunden ist.

[0026] Neben Titan können weitere Fremdoxide, sogenannte Promotoren, aus der Gruppe 5 des Periodensystems nach IUPAC (1985), wie Vanadium, Niob und Tantal, bevorzugt Tantal, der Gruppe 6, bevorzugt Molybdän und Wolfram, der Gruppe 3, bevorzugt Yttrium, der Gruppe 4, bevorzugt Zirkon, der Gruppe 8, bevorzugt Eisen, der Gruppe 9, bevorzugt Iridium, der Gruppe 12, bevorzugt Zink, der Gruppe 15, bevorzugt Antimon, der Gruppe 13, bevorzugt Aluminium, Bor, Thallium und Metalle der Gruppe 14, bevorzugt Germanium, enthalten sein.

[0027] Diese Promotoren liegen vorteilhaft zum größten Teil homogen, d. h. mit relativ geringer Domänenbildung, vor. Die eingebauten Promotoren "M" liegen in den organisch-anorganischen Hybridmaterialien in der Regel dispers vor. Die chemische Zusammensetzung dieser Materialien läßt sich über weite Bereiche variieren. Der Anteil des Promotorelementes liegt bezogen auf Siliziumoxid im Bereich von 0–10 Mol-%, bevorzugt bei 0–3 Mol-%. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Promotoren eingesetzt werden. Die Promotoren werden bevorzugt in Form von im jeweiligen Lösungsmittel löslichen Promotor-Vorläuferverbindungen, wie Promotorsalzen und/oder Promotor-organischen Verbindungen, und/oder Promotor-organisch-anorganischen Verbindungen eingesetzt.

[0028] Diese Promotoren können sowohl die katalytische Aktivität der organisch-anorganischen Hybridmaterialien als auch die Standzeit der organisch-anorganischen Hybridmaterialien bei katalytischen Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen erhöhen.

[0029] Werden diese Promotoren in organisch-anorganischen Hybridmaterialien ein- bzw. angebaut, die keine Titanoxid-Spezies enthalten, werden nach thermischer Aktivierung Zusammensetzungen erhalten, die keine oder eine deutlich geringere katalytische Aktivität als die Titan-haltigen Systeme aufweisen.

[0030] Die Titan-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien werden üblicherweise sowohl durch Imprägnieren einer organisch-anorganischen Siliziumoxidmatrix mit einer Titanoxidvorläuferverbindung oder bevorzugt über Sol-Gel-Prozesse hergestellt. Die Sol-Gel-Präparation geschieht beispielsweise durch Mischen geeigneter, meist niedermolekularer Verbindungen in einem Lösungsmittel, wonach durch Zugabe von Wasser und gegebenenfalls Katalysatoren (z. B. Säuren, Basen und/oder metallorganische Verbindungen und/oder Elektrolyten) die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion eingeleitet wird. Die Durchführung solcher Sol-Gel-Prozesse ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Wir verweisen auf L. C. Klein, Ann. Rev. Mar. Sci., 15 (1985) 227 und S. J. Teichner, G. A. Nicolaon, M. A. Vicarini and G. E. E. Garses, Adv. Colloid Interface Sci., 5 (1976) 245.

[0031] Überraschend haben wir gefunden, daß sich die Katalysatorstandzeit deutlich verlängert, wenn die pulverförmigen katalytisch aktiven Gold- und/oder Silber-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien in Formkörper wie Extrudate, Granulate, Pellets usw. überführt werden. Nach Überführung der Zusammensetzungen in Formkörper konnte die Desaktivierungstendenz um den Faktor 2–3 vermindert werden.

[0032] Für ein Gasphasenverfahren ist die Haftung der Aktivkomponente auf den Träger zwar wichtig, jedoch sind die Kräfte, die bei einem Gasphasenverfahren auf die geträgerte Schicht einwirken, weniger abrasiv als zum Beispiel bei einem Flüssigphasenverfahren. Insbesondere die stete Anwesenheit von Flüssigkeit bzw. Lösungsmittel kann zur Destabilisierung der Verankerung von Aktivmasse auf dem inerten Träger führen. Trotzdem muß der Formkörper-Katalysator für ein großtechnisches Gasphasenverfahren zur Aufrechterhaltung eines geringen Druckverlustes eine gute mechanische Stabilität besitzen, damit er ohne Bruchgefahr in die doch teilweise viele Meter hohen Reaktoren gefüllt werden kann.

[0033] Formkörper auf Basis von pulverförmigen katalytisch aktiven edelmetallhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff und einem Reduktionsmittel sind noch nicht beschrieben.

[0034] Bezüglich der zur Herstellung der erfindungsge-mäßen Formkörper verwendbaren pulverförmigen katalytisch aktiven organisch-anorganischen Hybridmaterialien existieren keine besonderen Einschränkungen, solange es möglich ist, ausgehend von diesen Materialien einen wie hierin beschriebenen Formkörper herzustellen. Insbesondere sind die in DE-199 59 525 und DE-199 20 753 offenbarten pulverförmigen katalytisch aktiven organisch-anorganischen Hybridmaterialien geeignet.

[0035] Die pulverförmigen katalytisch aktiven organisch-anorganischen Hybridmaterialien können prinzipiell nach allen bekannten Methoden zu Formkörpern verarbeitet werden, wie Agglomeration durch Sprühtrocknung, Sprühgranulierung, Extrudate, Granulate, Tabletten, usw.

[0036] Im Hinblick auf eine hohe mechanische Festigkeit

werden Extrudate und Granulate bevorzugt, insbesondere wenn es sich bei dem pulverförmigen katalytisch aktiven edelmetallhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterial um ein hydrophobes Material handelt. Solche hydrophoben Hybridmaterialien lassen sich aufgrund von fehlenden polaren Vernetzungsgruppen auch in Gegenwart von üblichen Zusätzen wie Graphit nicht zu Tabletten verpressen.

[0037] Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper ist dadurch gekennzeichnet, dass Gold- und/oder Silberhaltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial mit einem Metalloxidsol und/oder Metallsäureester versetzt und, gegebenenfalls nach Zugabe eines Bindemittels und eines Füllstoffes, nach mischen und verdichten mit einem Formwerkzeug zu Formkörper überführt wird. Dieses Verfahren stellt einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

[0038] In der Regel werden die pulverförmigen katalytisch aktiven Gold- und/oder Silberhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit einem oder mehreren geeigneten Bindemitteln wie Metalloxidsolen oder Metallsäureestern, und einer Flüssigkeit, wie Wasser und/oder Alkohol und/oder Metalloxidsol, angeteigt, der Teig in einer Misch-/Knetvorrichtung gemischt und z. B. in einem Extruder verdichtet und anschließend die daraus resultierende plastische Masse, vorteilhaft unter Verwendung einer Strangpresse oder eines Extruders, verformt. Die resultierenden Formkörper werden üblicherweise anschließend getrocknet. Es kann vorteilhaft sein, unter kondensationsfördernden Atmosphären wie Ammoniakatmosphäre zu trocknen.

[0039] Weiterhin erfolgt in der Regel eine Temperung, bzw. Kalzinierung bei im Bereich von 200–600°C. Bevorzugt erfolgt eine Temperung unter Inertgasatmosphäre wie Stickstoff, Wasserstoff, Edelgase oder Kombinationen davon im Temperaturbereich von 200–450°C.

[0040] Es kann vorteilhaft sein, das obige Verfahren in Anwesenheit eines oder mehrerer Füllstoffe und/oder einem oder mehreren Detergenzien und/oder organischen viskositätssteigernden Verbindungen durchzuführen.

[0041] Es kann weiterhin vorteilhaft sein, die plastische Masse mit einem oder mehreren Abbindern, wie Alkalisilikatlösung, zu versetzen.

[0042] Prinzipiell ist die Wahl der Bindemittel nicht eingeschränkt. Bindemittel auf Basis der Oxide, amorph oder kristallin, von Silizium, Titan, Zirkon, Aluminium, Bor, oder Gemische davon und/oder Tonmineralien wie Montmorillonite, Kaoline usw. und/oder Metallsäureester und/oder vernetzungsfähige Polysilane werden bevorzugt. Vorzugsweise werden als Bindemittel jedoch Metalloxidsol von Silizium, Aluminium und Zirkon oder Metallsäureester wie Orthokieselsäureester, Tetraalkoxysilane, Alkyl(Aryl)-trialkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyluminate, Tetraalkoxyzirkonate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zugesetzt. Solche Bindemittel sind in anderem Zusammenhang literaturbekannt: WO 99/29426-A1 beschreibt anorganische Verbindungen als Bindemittel, wie Titandioxid oder Titandioxidhydrat (US-A-5 430 000), Aluminiumoxidhydrat (WO-94/29408-A1), Gemische aus Silizium- und Aluminiumverbindungen (WO-94/13584-A1), Siliziumverbindungen (EP-A1-0 592 050), Tonmineralien (JP-A-03 037 156), Alkoxysilane (EP-A1-0 102 544).

[0043] Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten vorzugsweise bis zu 85 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 3 bis 40 Gew.-% Bindemittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers, wobei sich der Gehalt an Bindemittel aus der Menge des entstehenden Metalloxids ergibt.

[0044] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper

per kann auch durch wash-coating eines Trägermaterials mit einer Suspension bestehend aus pulverförmigen Gold- und/oder Silberhaltigen organischen-anorganischen Hybridmaterialien, Bindemittel, Wasser und organischen Emulgatoren erfolgen, wie in JP 07 155 613, dergemäß Zeolithe und Kiesel in Wasser suspendiert und als wash-coat-Suspension auf einen Cordierit-Monolithträger aufgebracht werden, beschrieben. Es kann vorteilhaft sein, wie in JP 02 111 438 beschreiben, Aluminiumsol als Binder zu verwenden.

[0045] Es hat sich aber gezeigt, dass einige Bindemittel Nebenreaktionen hervorrufen und somit die Selektivität und Ausbeute bei der Oxidationsreaktion herabsenken können. So sollte ein zu hoher Anteil an Aluminiumhaltigen Bindemitteln nicht verwendet werden, weil es aufgrund der dadurch induzierten Acidität zu vermehrter Nebenproduktbildung kommt.

[0046] Als Füllstoff kommen alle inerten Materialien in Frage. Bevorzugt werden anorganische und/oder organisch-anorganische Metalloxide wie Siliziumoxide, Alkyl- oder Aryl-siliziumsesquioxide, Titanoxide, Zirkonoxide oder Gemische davon. Faserartige Füllstoffe wie Glasfaser, Cellulosefaser sind genauso geeignet, wie Inertkomponenten wie Graphit, Talk usw. Bei der Herstellung der Formkörper wird eine Flüssigkeit zum Anteilen der Masse verwendet. Bevorzugt werden wäßrige und/oder alkoholische Metalloxidsol, und/oder Wasser, und/oder Alkohole.

[0047] Zur Herstellung einer homogenen Suspension von pulverförmigen katalytisch aktiven edelmetallhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien zum Einsatz im Formgebungsverfahren, insbesondere bei hydrophoben Hybridmaterialien oder oberflächenmodifizierte Materialien (Silylierung), kann es vorteilhaft sein, kleine Mengen an Detergenz beizumengen. Die Auswahl der Detergenzien ist nicht eingeschränkt, wie Natriumdodecylsulfonat, Falterol (Firma Falter Chemie, Krefeld).

[0048] Als viskositätssteigernde inerte Substanzen werden vorteilhaft hydrophile Polymere, wie Cellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyacrylate, Polysiloxane, Polysilane, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobuten, Polytetrahydrofuran, Johanniskernmehl usw. verwendet. Diese Substanzen fördern in erster Linie die Bildung einer plastischen Masse während des Knet-, Verformungs- und Trocknungsschrittes durch Verbrücken der Primärpartikel und gewährleisten darüber hinaus die mechanische Stabilität des Formkörpers beim Verformen und Trocknen. Diese Substanzen können je nach Kalzinierungs- bzw. Temperungsbedingungen wieder aus dem Formkörper entfernt werden.

[0049] Als weitere Zusatzstoffe können Amine oder aminartige Verbindungen, wie Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkohole, sowie carbonathaltige Substanzen, wie z. B. Calciumcarbonat, zugesetzt werden.

[0050] Neben basischen Komponenten können auch saure Zusatzstoffe wie Carbonsäuren eingesetzt werden.

[0051] Basische- und/oder saure Zusatzstoffe (Ab binder) können zusätzlich die Vernetzungsreaktion des Binders mit der erfindungsgemäßen organisch-anorganischen Zusammensetzung beschleunigen.

[0052] Zusätze, die sich bei der Temperung bzw. Kalzinierung gasförmig zersetzen, können zusätzlich die Porosität des Formkörpermaterials vorteilhaft beeinflussen.

[0053] Die Zugabereihenfolge der Bestandteile zur Herstellung der Formkörper ist nicht kritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst das Bindemittel zuzugeben, anschließend eventuell den Füllstoff und die viskositätssteigernde Substanz, gegebenenfalls den Zusatzstoff und zum Schluß die Mischung enthaltend eine Flüssigkeit wie Wasser und/oder Alkohol und/oder Metalloxidsol und/oder Ab binder wie Al-

kalisilikatlösungen, als auch die Reihenfolge des Bindemittels, der viskositätssteigernden Substanz und der Zusatzstoffe zu vertauschen.

[0054] Die nach Homogenisierung erhaltene extrudierfähige plastische Masse kann prinzipiell in allen bekannten Knet und Verformungsvorrichtungen zu Formkörpern verarbeitet werden (z. B. beschrieben in Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2 S. 295 ff., 1972). Bevorzugt wird die Verformung durch eine Strangpresse oder durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicher Weise im Bereich von 1 bis 10 mm, insbesondere von 2 bis 5 mm durchgeführt.

[0055] Nach Beendigung des Strangpressens oder Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen im Bereich von 25 bis 150°C bei Normaldruck oder Vakuum getrocknet.

[0056] Es kann auch günstig sein, die noch feuchten Formkörper vor der Trocknung in einer kondensationsfördernden Atmosphäre wie Ammoniak-Luft Gemische altern zu lassen.

[0057] Ein nachgeschaltetes dipcoaten der Formkörper in Flüssigkeiten wie Metallsäureester, organisch modifizierte Metallsäureester und/oder basischen- bzw. sauren Flüssigkeiten kann die mechanische Stabilität oftmals deutlich verbessern (z. B. spincoating Methode; Oun-Ho Park, Young-Joo Eo, Yoon-Ki Choi und Byeong soo Bae, Journal of Sol-Gel Science and Technology 16, 235-241 (1999)).

[0058] Als Dipcoating-Lösungen eignen sich Vernetzer-Flüssigkeiten wie anorganische und/oder organisch-anorganische-Metallsäureester, die eventuell vorhydrolysiert vorliegen, und/oder alkalische bzw. saure Flüssigkeiten.

[0059] Die erfindungsgemäßen Formkörper können vorteilhaft durch thermische Behandlung bei im Bereich von 100-1000°C in verschiedenen Atmosphären wie Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid weiter aktiviert werden. Bevorzugt ist eine thermische Aktivierung bei im Bereich von 150-500°C in sauerstoffhaltigen Gasen wie Luft, oder Sauerstoff-Wasserstoff bzw. Sauerstoff-Edelgas-Gemischen oder Kombinationen davon oder unter Inertgasen bei im Bereich von 150-1000°C wie Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Edelgasen oder Kombinationen davon. Besonders bevorzugt erfolgt die Aktivierung der Formkörper unter Inertgasen im Temperaturbereich von 200-600°C.

[0060] Alternativ zu den beschriebenen Formkörper-Verfahren (Überführung der pulverförmigen Gold- und/oder Silber-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien in Formkörper unter Verwendung von u. a. Bindemitteln, Füllstoffen und Verformungsapparaten wie Strangpressen, Extrudaten usw.) ist es vorteilhaft, die nicht Edelmetall-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien durch Imprägnierung auf inerte Formkörper aufzuziehen und anschließend das Edelmetall auf die imprägnierten Formkörper aufzubringen.

[0061] Dieses Imprägnierverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass organisch-anorganisches Hybridmaterial ohne Edelmetallgehalt durch Imprägnierung direkt auf inerte Formkörper aufgebracht wird und anschließend der Formkörper mit Gold- und oder Silberpartikel belegt wird, stellt einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

[0062] Die Imprägnierung kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Vorteilhaft werden inerte Formkörper, z. B. kommerzielle Systeme auf Basis der Oxide von Silizium, Zirkonium, Aluminium, Tonen usw. (Beispiele sind Aerosil- oder Ultrasil-Forkörper von Degussa, Pural-Formkörper von Condea oder Tonmineralien wie Montmorillonite und Kao-

line), in einem ersten Schritt mit einem Titan-haltigen organisch-anorganischen Sol imprägniert, dann getrocknet und eventuell getempert.

[0063] Die nachfolgende Erzeugung der Edelmetallpartikel auf dem geträgerten organisch-anorganischen Hybridmaterial ist nicht auf eine Methode beschränkt. Zur Generierung von Gold- und/oder Silberpartikeln seien hier einige Beispielfahrten wie Imprägnierung in Lösung, Incipient-Wetness, Abscheidung-Ausfällung (Deposition-Precipitation) wie in EP-B-0 709 360 auf S. 3, Z. 38 ff. beschrieben, Kolloid-Verfahren, Sputtern, CVD, PVD genannt. Es ist ebenfalls möglich, die Vorläuferverbindungen der Edelmetalle direkt in das organisch-anorganische Sol zu integrieren. Nach Trocknung und Temperung der geträgerten edelmetallhaltigen Hybridmaterialien werden ebenfalls nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel erhalten.

[0064] Bevorzugt werden die essentiell notwendigen nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel nach der Methode Incipient-Wetness erzeugt.

[0065] Der so mit Gold- und/oder Silber-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien belegte Formkörper wird vorteilhaft vor und/oder nach der Edelmetallbelegung durch thermische Behandlung bei im Bereich von 100-1000°C in verschiedenen Atmosphären wie Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid aktiviert.

[0066] Bevorzugt ist eine thermische Aktivierung bei im Bereich von 150-400°C in sauerstoffhaltigen Gasen wie Luft, oder Sauerstoff-Wasserstoff bzw. Sauerstoff-Edelgas-Gemischen oder Kombinationen davon oder unter Inertgasen bei im Bereich von 150-1000°C wie Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Edelgasen oder Kombinationen davon. Besonders bevorzugt erfolgt die Aktivierung der mit Aktivkomponenten getränkten Formkörper unter Inertgasen im Temperaturbereich von 200-600°C. Es kann aber auch vorteilhaft sein, die inerten Formkörper-Trägermaterialien bei Temperaturen im Bereich von 200-1000°C zu tempern bzw. zu kalzinieren und diese dann anschließend mit Titan-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien und Edelmetall zu belegen.

[0067] Die Katalysatoraktivität und vor allem die Katalysatorstandzeit der erfindungsgemäßen Formkörper kann häufig durch Modifizieren der Oberfläche gesteigert werden.

[0068] Unter Modifizieren wird im Sinne der Erfindung insbesondere das Aufbringen von Gruppen ausgewählt aus Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen auf die Oberfläche der geträgerten Zusammensetzung verstanden, wobei die Gruppen kovalent oder koordinativ an die funktionellen Gruppen (z. B. OH-Gruppen) auf der Oberfläche gebunden vorliegen. Allerdings ist auch jede andere Oberflächenbehandlung ausdrücklich im Umfang der Erfindung eingeschlossen.

[0069] Die Modifizierung erfolgt bevorzugt mit siliziumorganischen und/oder fluorhaltigen siliziumorganischen bzw. organischen Verbindungen, wobei die siliziumorganischen Verbindungen bevorzugt sind.

[0070] Als siliziumorganische Verbindungen kommen alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel in Frage, wie organische Silane, organische Silylamine, organische Silylamide und deren Derivate, organische Silazane, organische Siloxane und andere siliziumorganische Verbindungen, die selbstverständlich auch in Kombination eingesetzt werden können. Ebenfalls sind unter siliziumorganischen Verbindungen ausdrücklich auch Verbindungen aus Silizium und teil- oder perfluorierten organischen Resten subsummiert.

[0071] Spezielle Beispiele organischer Silane sind Chlortrimethylsilan, Dichlorodimethylsilan, Chlorobromdime-

thylsilan, Nitrotrimethylsilan, Chlortrimethylsilan, Ioddimethylbutylsilan, Chlordimethylphenylsilan, Chlordimethylsilan, Dimethyl-n-propylchlorsilan, Dimethylisopropylchlorsilan, t-Butyldimethylchlorsilan, Tripropylchlorsilan, Dimethyloctylchlorsilan, Tributylchlorsilan, Trihexylchlorsilan, Dimethylethylchlorsilan, Dimethyloctadecylchlorsilan, n-Butyldimethylchlorsilan, Brommethyldimethylchlorsilan, Chlormethyldimethylchlorsilan, 3-Chlorpropyldimethylchlorsilan, Dimethoxymethylchlorsilan, Methylphenylchlorsilan, Triethoxylchlorsilan, Dimethylphenylchlorsilan, Methylphenylvinylchlorsilan, Benzyl dimethylchlorsilan, Diphenylchlorsilan, Diphenylmethylchlorsilan, Diphenylvinylchlorsilan, Tribenzylchlorsilan und 3-Cyanopropyldimethylchlorsilan.

[0072] Spezielle Beispiele organischer Silylamine sind N-Trimethylsilyldiethylamin, Pentafluorphenyldimethylsilylamin inklusive N-Trimethylsilylimidazole, N-t-Butyldimethylsilylimidazol, N-Dimethylethylsilylimidazol, N-Dimethyl-n-propylsilylimidazol, N-Dimethylisopropylsilylimidazol, N-Trimethylsilyldimethylamin, N-Trimethylsilylpyrrol, N-Trimethylsilylpyrrolidin, N-Trimethylsilylpiperidin und 1-Cyanoethyl(diethylamino)dimethylsilan.

[0073] Spezielle Beispiele organischer Silylamine und ihrer Derivate sind N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid, N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid, N-Trimethylsilylacetamid, N-Methyl-N-trimethylsilylacetamid, N-Methyl-N-trimethylsilylheptafluorbutylamid, N-(t-butyl dimethylsilyl)-N-trifluoracetamid und N,O-bis(diethylhydrosilyl)trifluoracetamid.

[0074] Spezielle Beispiele organischer Silazane sind Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan, 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan, 1,3-bis(Chlormethyl)tetramethyldisilazan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan und 1,3-Diphenyltetramethyldisilazan.

[0075] Beispiele anderer siliziumorganischer Verbindungen sind N-Methoxy-N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid, N-Methoxy-N,O-Bis(trimethylsilyl)carbammat, N,O-Bis(trimethylsilyl)sulfamat, Trimethylsilyltri fluormethansulfonat und N,N'-Bis(trimethylsilyl)urea.

[0076] Bevorzugte Silylierungsreagenzien sind Hexamethyldisilazan, Hexamethyldisiloxan, N-Methyl-N-(Trimethylsilyl)-2,2,2-trifluoracetamid (MSTFA) und Trimethylchlorsilan.

[0077] Die erfindungsgemäßen Gold- und/oder Silberhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien (Formkörper bzw. Pulver) können zusätzlich vor einer eventuellen Oberflächenmodifizierung mit basischen Lösungen wie alkoholisch-wässrige Ammoniaklösung behandelt werden. Bei den bevorzugten Gold- und/oder Silberhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit Siliziumwasserstoffeinheiten führen die Verfahrensschritte Basenbehandlung, Trocknen, evtl. Tempern, Modifizieren, Tempern zu häufig signifikant längeren Katalysatorstandzeiten.

[0078] Die gegebenenfalls thermisch aktivierten (getemperten) erfindungsgemäßen Formkörper zeigen in Prozessen zur katalytischen Oxidation von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen häufig eine signifikant höhere katalytische Aktivität und eine um den Faktor 2-3 verlängerte Standzeit im Vergleich zu bisher bekannten Pulverkatalysatoren.

[0079] Daher stellt die Verwendung der erfindungsgemäßen Formkörper zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

[0080] Unter dem Begriff Kohlenwasserstoff werden ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Olefine oder Alkane verstanden, die auch Heteroatome wie N, O, P, S oder Halogene enthalten können. Die zu oxidierende organische Komponente kann azyklisch, monozyklisch, bizi-

klisch oder polyzyklisch und kann monoolefinisch, diolefinisch oder polyolefinisch sein. Bei organischen Komponenten mit zwei oder mehreren Doppelbindungen können die Doppelbindungen konjugiert und nichtkonjugiert vorliegen.

5 Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffe oxidiert, aus denen solche Oxidationsprodukte gebildet werden, deren Partialdruck niedrig genug liegt, um das Produkt ständig vom Katalysator zu entfernen. Bevorzugt sind ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethen, Ethan, Propen, Propan, Isobutan, Isobutyl, 1-Buten, 2-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Penten, Pentan, 1-Hexen, 1-Hexan, Hexadien, Cyclohexen, Benzol.

[0081] Die Formkörper können hierbei in jeder beliebigen physikalischen Form für Oxidationsreaktionen eingesetzt werden, z. B. grobe Pulver, sphärische Partikel, Pellets, Extrudate, Granulate, Agglomerate durch Sprühtrocknung usw.

[0082] Eine bevorzugte Verwendung ist die Gasphasenreaktion von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen in Gegenwart der Formkörper. Hierbei werden selektiv aus Olefinen Epoxide, aus gesättigten sekundären Kohlenwasserstoffen Ketone und aus gesättigten tertiären Kohlenwasserstoffen Alkohole erhalten. Die Katalysatorstandzeiten liegen in diesem Verfahren je nach verwendetem Edukt bei einigen Wochen, Monaten, oder länger.

[0083] Die molare Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs in Bezug auf die Gesamt molzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas sowie das relative molare Verhältnis der Komponenten kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt wird ein Überschuss von Kohlenwasserstoff, bezogen auf eingesetzten Sauerstoff (auf molarer Basis) eingesetzt. Der Kohlenwasserstoffgehalt liegt typischerweise größer 1 Mol-% und kleiner als 80 Mol-%. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffgehalte im Bereich von 5 bis 60 Mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Mol-% eingesetzt.

[0084] Der Sauerstoff kann in verschiedenster Form eingesetzt werden, wie molekularer Sauerstoff, Luft und Stickstoffoxid. Molekularer Sauerstoff wird bevorzugt.

[0085] Der molare Sauerstoffanteil, in Bezug auf die Gesamt molzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas, kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt wird der Sauerstoff im molaren Überschuss zum Kohlenwasserstoff eingesetzt. Bevorzugt werden im Bereich von 1-30 Mol%, besonders bevorzugt 5-25 mol% Sauerstoff eingesetzt.

[0086] In Abwesenheit von Wasserstoff zeigen die erfindungsgemäßen Formkörper nur sehr geringe Aktivität und Selektivität. Bis 180°C ist in der Regel die Produktivität in Abwesenheit von Wasserstoff gering, bei Temperaturen größer 200°C werden neben Partialoxidationsprodukten größere Mengen Kohlendioxid gebildet.

[0087] Es kann jede bekannte Wasserstoffquelle genutzt werden, wie reiner Wasserstoff, Synthesegas oder Wasserstoff aus Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann der Wasserstoff auch in einem vorgeschalteten Reaktor in situ erzeugt werden, z. B. durch Dehydrierung von Propan oder Isobutan oder Alkoholen wie z. B. Methanol oder Isobutanol. Der Wasserstoff kann auch als Komplexgebundene Spezies, z. B. Katalysator-Wasserstoffkomplex, in das Reaktionssystem eingeführt werden.

[0088] Der molare Wasserstoffanteil, in Bezug auf die Gesamt molzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas, kann in weiten Bereichen variiert werden. Typische Wasserstoffgehalte liegen bei größer als 0,1 Mol-%, bevorzugt bei im Bereich von 4-80 Mol-%, be-

11

sonders bevorzugt bei im Bereich von 5–75 Mol-%.

[0089] Zu den essentiell notwendigen oben beschriebenen Eduktgasen kann optional auch ein Verdünnungsgas, wie Stickstoff, Helium, Argon, Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder ähnliche, sich überwiegend inert verhaltende Gase, eingesetzt werden. Auch Mischungen der beschriebenen Inertkomponenten können eingesetzt werden. Der Inertkomponentenzusatz ist zum Transport der freiwerdenden Wärme dieser exothermen Oxidationsreaktion und aus sicherheitstechnischen Gesichtspunkten günstig.

[0090] Wird der erfindungsgemäße Prozeß in der Gasphase durchgeführt, werden bevorzugt gasförmige Verdünnungskomponenten wie z. B. Stickstoff, Helium, Argon, Methan und evtl. Wasserdampf und Kohlendioxid verwendet. Wasserdampf und Kohlendioxid sind zwar nicht völlig inert, bewirken aber bei sehr kleinen Konzentrationen (< 2 Vol.-%) einen positiven Effekt.

[0091] Bei Ausführung der Erfindung in der Flüssigphase wird zweckmäßigerweise eine oxidationsstabile und thermisch stabile inerte Flüssigkeit gewählt (z. B. Alkohole, Polyalkohole, Polyether, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Silikonöle). Die erfindungsgemäßen Formkörper sind auch in der Flüssigphase zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen geeignet. Sowohl in Gegenwart von organischen Hydroperoxiden (R-OOH) werden z. B. Olefine in der Flüssigphase hochselektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt, als auch in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff werden Olefine in der Flüssigphase hochselektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt.

[0092] Wir haben gefunden, dass die oben beschriebenen selektive Oxidationsreaktion eine große Katalysator-Struktursensitivität aufweist. Bei Vorliegen von nanodispersen Gold- und/oder Silberpartikeln im Formkörper wurde eine vorteilhafte Erhöhung der Produktivität zum selektiven Oxidationsprodukt beobachtet.

[0093] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich verfahrenstechnisch problemlos und kostengünstig im technischen Maßstab herstellen.

[0094] Die nach Monaten geringfügig desaktivierten Katalysatoren lassen sich häufig sowohl thermisch als auch durch Waschen mit geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohole, Wasser oder mit heißem Wasserdampf oder verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen (z. B. 3–10%ige H_2O_2 -Methanol-Lösung) wieder regenerieren.

[0095] Die charakteristischen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung werden an Hand von Katalysatorpräparationen und katalytischen Testreaktion in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

[0096] Es versteht sich von selbst, dass die Erfindung nicht auf die nachfolgenden Beispiele beschränkt ist.

Beispiele

Vorschrift zum Test der Formkörper (Testvorschrift)

[0097] Es wurde ein Metallrohrreaktor mit 10 mm Innendurchmesser und 20 cm Länge eingesetzt, welcher mittels eines Ölthermostaten temperiert wurde. Der Reaktor wurde mit einem Satz von vier Massendurchflußregler (Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) mit Eduktgasen versorgt. Zur Reaktion wurden x g Formkörper (enthaltend 500 mg pulverförmige katalytisch aktive organisch-anorganische Hybridmaterialien) bei 140°C und Normaldruck vorgelegt. Die Eduktgase wurden von oben in den Reaktor eindosiert. Die Standardkatalysatorbelastung lag bei 3 l Gas/(g Zusammensetzung-1·h). Als "Standardkohlenwasserstoff" wurde Propen beispielhaft ausgewählt.

[0098] Zur Durchführung der Oxidationsreaktionen wurde ein Gasstrom, nachfolgend immer als Standard-Gaszusammensetzung bezeichnet, ausgewählt:

5 $H_2/O_2/C_3H_6$: 60/10/30 Vol.-%.

Die Reaktionsgase wurden gaschromatographisch quantitativ analysiert. Die gaschromatographische Auftrennung der einzelnen Reaktionsprodukte erfolgte durch eine kombinierte FID/WLD-Methode, bei der drei Kapillarsäulen durchlaufen werden:

FID: HP-Innowax, 0,32 mm Innendurchmesser, 60 m lang, 0,25 µm Schichtdicke.

WLD: Hintereinanderschaltung von

15 HP-Plot Q, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 20 µm Schichtdicke

HP-Plot Molsieve 5 A, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 12 µm Schichtdicke.

Beispiel 1

[0099] Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines pulverförmigen katalytisch aktiven organisch-anorganischen Hybridmaterials, bestehend aus einem Silizium- und Titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial mit freien Silanwasserstoffeinheiten, welches mit Goldteilchen (0,04 Gew.-%) über Incipient-Wetness belegt wurde.

[0100] 10,1 g Methyltrimethoxysilan (74,1 mmol) und 15 g Ethanol (p. A.) wurden mit 1,9 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und die Mischung 2 Stunde gerührt. Anschließend wurden 5,6 g Triethoxysilan (34,1 mmol) zugegeben, die Mischung weitere 20 Minuten gerührt, anschließend 1,46 g Tetrabutoxytitan (4,3 mmol) zugegeben, erneut 60 Minuten gerührt, unter Rühren mit einer Mischung von 1,23 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und schließlich stehengelassen. Der Ansatz erreicht nach ca. 7 min den Gelpunkt. Nach einer Alterungszeit von 12 h wurde das Gel zerkleinert, zwei mal mit je 50 ml Hexan gewaschen, 2 h bei RT und 8 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet.

[0101] 2,69 g getrocknetes Sol-Gel-Material wurde mit 1,07 g einer 0,1%igen Lösung von $HAuCl_4 \times H_2O$ in Methanol unter Rühren imprägniert (Incipient Wetness), bei RT im Luftstrom getrocknet, dann 8 h bei 120°C unter Luft und anschließend 3 h bei 400°C unter Stickstoffatmosphäre getempert. Das so hergestellte katalytisch aktive Organisch-Anorganische Hybridmaterial enthält 0,04 Gew.-% Gold.

[0102] In Abänderung der Testvorschrift wurde 500 mg pulverförmiges katalytisch aktives organisch-anorganisches Hybridmaterial anstelle von Formkörpern als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 50 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h), welche nach 8 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 45 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h) ein.

Beispiel 2

60 Herstellung eines Formkörpers mit einem Gehalt von 56 Gew.-% edelmetallhaltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial

[0103] 1,7 g organisch-anorganisches Hybridmaterial, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 2,6 g Siliziumdioxidsol (Levasil, Bayer, 300 m²/g, 30 Gew.-% SiO_2 in Wasser) und 0,37 g SiO_2 -Pulver (Ultrasil VN3, Degussa) 2 h lang intensiv vermischt. Die erhaltene plastische Masse

wurde mit 0,6 g Natriumsilicatlösung (Aldrich) versetzt, 5 min intensiv homogenisiert und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so hergestellten Stränge wurden zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 120°C getrocknet und anschließend 4 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C getempert. Der mechanisch stabile Formkörper mit hoher Seitendruckfestigkeit enthält 56 Gew.-% katalytisch aktives organisch-anorganisches Hybridmaterial.

[0104] Die getemperte Formkörper wurde in 2 x 2 mm Stränge verarbeitet und als Katalysator in der Gasphasen-Epoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff verwendet.

[0105] Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 55 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 9 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 49 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Beispiel 3

Herstellung eines Formkörpers mit einem Gehalt von 56 Gew.-% edelmetallhaltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial

[0106] Herstellung eines Formkörpers analog Beispiel 2, aber es wurde Aerosil 200 (Degussa, pyrogenes SiO₂) anstelle von Ultrasil VN3 (Degussa, Fällungs-Silicagel) als SiO₂-Pulver verwendet.

[0107] Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 50 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 45 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung eines pulverförmigen, rein anorganischen Katalysatormaterials gemäß EP-A1-0 827 771

[0108] Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines pulverförmigen hydrophilen, rein anorganischen Katalysatorträgers analog EP-A1-0 827 771, bestehend aus den Oxiden von Silizium und Titan, welcher mit Goldteilchen durch deposition-precipitation belegt wird. Der Titan-haltige anorganische Katalysatorträger wird durch Imprägnierung von pyrogenem, rein anorganischen Silica mit Titanylacetylacetonat erhalten.

[0109] 30 g Aerosil 200 (pyrogenes Siliciumdioxid, Degussa, 200 m²/g) werden in 250 ml trockenem Methanol suspendiert, mit 0,98 g Titanylacetylacetonat (3,9 mmol, Firma Merck) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Am Rotationsverdampfer wird die Suspension zur Trockene eingeeengt, der Feststoff wird anschließend bei 130°C getrocknet und bei 600°C im Luftstrom für 3 h calciniert.

[0110] 0,16 g Tetrachlorogoldsäure (0,4 mmol, Firma Merck) wird in 500 ml destilliertem Wasser gelöst, mit einer 2 n Natriumhydroxidlösung auf pH 8, 8 eingestellt, auf 70°C erwärmt, mit 10 g von obigem titanhaltigen Silica versetzt und 1 h gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit 30 ml de-

stilliertem Wasser gewaschen, bei 120°C 10 h getrocknet und 3 h bei 400°C an der Luft calciniert. Nach ICP-Analyse weist der Katalysator 0,45 Gew.-% Gold auf.

[0111] In Abänderung der Testvorschrift wurde 500 mg pulverförmiges, rein anorganischen Katalysatormaterial anstelle von Formkörpern als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95% erreicht. Nach 20 min erreichte der Katalysator eine Katalysatorproduktivität von 6 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 100 min eine Katalysatorproduktivität von 4 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 4 h eine Katalysatorproduktivität von 2 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) und nach 50 h eine Katalysatorproduktivität von 2 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h). Die Katalysatordesaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

Beispiel 4

Herstellung eines Formkörpers enthaltend 56 Gew.-% rein anorganisches Katalysatormaterial gemäß Vergleichsbeispiel 1

[0112] 1,7 g rein anorganisches Katalysatormaterial, synthetisiert gemäß Vergleichsbeispiel 1, wurden mit 2,6 g Siliziumdioxid (Levasil, Bayer, 300 m²/g, 30 Gew.-% SiO₂ in Wasser) und 0,37 g SiO₂-Pulver (Ultrasil VN3, Degussa) 2 h lang intensiv vermischt.

[0113] Die erhaltene plastische Masse wurde mit 0,6 g Natriumsilicatlösung (Aldrich) versetzt, 5 min intensiv homogenisiert und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so hergestellten Stränge wurden zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 120°C getrocknet und anschließend 4 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C getempert. Der getemperte Formkörper wurde in 2 x 2 mm Stränge verarbeitet und als Katalysator in der Gasphasen-Epoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff verwendet.

[0114] In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei PO-Selektivitäten von 93% nach 20 min eine Katalysatorproduktivität von 7 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 100 min eine Katalysatorproduktivität von 5 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 4 h eine Katalysatorproduktivität von 3 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) und nach 50 h eine Katalysatorproduktivität von 2 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) erreicht. Die Katalysatordesaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung eines pulverförmigen rein anorganischen Katalysatormaterials gemäß WO-98/00413-A1

[0115] Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines pulverförmigen rein anorganischen kristallinen Titansilikat-Katalysatorträgers (TS 1), bestehend aus den Gerüstoxiden von Silizium und Titan, welcher analog WO-98/00413-A1 mit Gold belegt wurde. Der TS 1-Katalysatorträger von der Firma Leuna wurde durch Hydrothermalsynthese erhalten. Das anorganische Si- und Ti-Gerüstsilikat weist eine MFI-Struktur auf (XRD) und mittels Raman. Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass das Material keine kristallinen Titandioxidphasen enthält.

[0116] 10,04 g TS 1 (Firma Leung) werden analog WO 98/00413 in eine wäßrige Tetrachlorogoldsäurelösung (0,483 g HAuCl₄ · 3H₂O in 50 ml Wasser) suspendiert, der pH-Wert mit 2 n Na₂CO₃-Lösung auf pH 7, 8 eingestellt,

1,97 g Magnesiumnitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zugegeben, der pH-Wert erneut mit 2n Na_2CO_3 -Lösung auf pH 7,8 eingestellt, 8 h gerührt, der Feststoff abfiltriert, 3 × mit je 150 ml H_2O gewaschen, 2 h bei 100°C getrocknet, innerhalb von 8 h auf 400°C aufgeheizt und 5 h bei 400°C gehalten. Der rein anorganische Katalysator enthält 0,95 Gew.-% Gold (ICP).

[0117] In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei PO-Selektivitäten von 93% nach 20 min eine Katalysatorproduktivität von 8 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial × h), nach 100 min eine Katalysatorproduktivität von 6 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial × h), nach 4 h eine Katalysatorproduktivität von 5 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial × h) und nach 50 h eine Katalysatorproduktivität von 4 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial × h) erreicht. Die Katalysator-desaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

Beispiel 5

Herstellung eines Formkörpers enthaltend 56 Gew.-% eines rein anorganischen Katalysatormaterials gemäß Vergleichsbeispiel 2

[0118] 1,7 g rein anorganisches Katalysatormaterial, synthetisiert gemäß Vergleichsbeispiel 2, wurden mit 2,6 g Siliziumdioxidsol (Levasil, Bayer, 300 m²/g, 30 Gew.-% SiO_2 in Wasser) und 0,37 g SiO_2 -Pulver (Ultrasil VN3, Degussa) 2 h lang intensiv vermischt. Die erhaltene plastische Masse wurde mit 0,6 g Natriumsilicatlösung (Aldrich) versetzt, 5 min intensiv homogenisiert und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so hergestellten Stränge wurden zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 120°C getrocknet und anschließend 4 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C getempert. Der getemperte Formkörper wurde in 2 × 2 mm Stränge verarbeitet und als Katalysator in der Gasphasen-Epoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff verwendet.

[0119] In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei PO-Selektivitäten von 93% nach 20 min eine Katalysatorproduktivität von 9 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial × h), nach 100 min eine Katalysatorproduktivität von 7 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial × h), nach 4 h eine Katalysatorproduktivität von 6 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial × h) und nach 50 h eine Katalysatorproduktivität von 5 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial × h) erreicht. Die Katalysator-desaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

Beispiel 6

Herstellung eines Formkörpers enthaltend organisch-anorganisches Hybridmaterial

[0120] 2 g organisch-anorganisches Hybridmaterial, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 1,3 g Tetramethoxysilan 2 h lang intensiv vermischt. Anschließend wurden 0,24 g Methylcellulose zugegeben und zu einer plastischen Masse homogenisiert. Die erhaltene plastische Masse wurde weiter 1 h im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so hergestellten Stränge wurden zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 120°C getrocknet und anschließend 4 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C getempert.

[0121] Der getemperte Formkörper wurde in 2 × 2 mm Stränge verarbeitet und als Katalysator in der Gasphasen-Epoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Ge-

genwart von Wasserstoff verwendet.

[0122] Gemäß der Testvorschrift wurden 714 mg Formkörper (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 35 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au × h), welche nach 11 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 30 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au × h) ein.

Beispiel 7

Herstellung eines Formkörpers enthaltend organisch-anorganisches Hybridmaterial

[0123] Herstellung eines Formkörpers analog Beispiel 6, aber es wurde der noch feuchte Formkörper in 0,1 n Natriumsilicat-Lösung 10 sec lang gedippt, anschließend analog Beispiel 6 getrocknet, getempert und als Katalysator eingesetzt.

[0124] Der mechanisch stabile Formkörper mit hoher Seigtendruckfestigkeit enthält 70 Gew.-% katalytisch aktives organisch-anorganisches Hybridmaterial gemäß Beispiel 1.

[0125] Gemäß der Testvorschrift wurden 714 mg Formkörper (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 38 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au × h), welche nach 8 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 33 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au × h) ein.

Beispiel 8

Fixierung der katalytisch aktiven Spezies auf kommerziellen SiO_2 -Formkörpern

[0126] Dieses Beispiel beschreibt die Fixierung der katalytisch aktiven Spezies auf kommerziellen Aerosil-200-Formkörpern (Degussa; 3 mm Kugeln) mit hoher mechanischer Stabilität. Die katalytisch aktiven Spezies bestehen aus einem Silizium- und Titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial mit freien Silanwasserstoffeinheiten, welches mit Goldteilchen über Incipient-Wetness belegt wurde.

[0127] 3,1 g Methyltrimethoxysilan (22,8 mmol), 5,6 g Triethoxysilan (34,1 mmol) und 5 g Ethanol (p. A.) wurden mit 1,0 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und die Mischung 20 min gerührt. Anschließend wurden 1,08 g Tetrabutoxytitan (3,4 mmol) zugegeben, die Mischung weitere 60 Minuten gerührt.

[0128] Die Aerosil-200 Formkörper (3 mm Kugeln) wurden mit der so hergestellten Lösung über Incipient Wetness getränkt. Die getränkten, aber makroskopisch trockenen Formkörper werden an Luft 8 h bei RT getrocknet, und anschließend 4 h bei 120°C an Luft und 1 h bei 400°C unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) getempert.

[0129] 1,4 g getemperter Tränk-Formkörper wurde in einer Methanol/2% wässrige Ammoniaklösung (80 : 20) suspendiert, 5 h bei Raumtemperatur stehengelassen, abdekantiert, 5 h bei 120°C getrocknet, in eine Mischung aus 20 ml Hexan und 0,4 g Hexamethyldisilazan gegeben, 4 h bei 50°C gerührt, abdekantiert, 4 h bei 120°C getrocknet und 2 h bei 300°C getempert.

[0130] 1,4 g getemperter und modifizierter Tränk-Formkörper wurde mit 0,5 g einer 0,1 %igen Lösung von HAuCl_4

$\times \text{H}_2\text{O}$ in Methanol imprägniert (Incipient Wetness), bei RT an Luft getrocknet, und anschließend 8 h bei 120°C an Luft und 3 h bei 400°C unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) getempert. Die hergestellten katalytisch aktiven Formkörper werden in der Direktoxidation von Propen mit Sauerstoff und Wasserstoff als Katalysatoren eingesetzt.

[0131] In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 30 mg PO/(g katalytisch aktive Formkörper \times h), welche nach 5 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 28 mg PO/(g katalytisch aktive Formkörper \times h) ein.

Beispiel 9

[0132] Trans-2-buten wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff eingesetzt. Zur partiellen Oxidation von Trans-2-buten wird ein Formkörper-Katalysator analog Beispiel 2 verwendet.

[0133] Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper gemäß Beispiel 2 (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au gemäß Beispiel 1) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 41 mg Butylenoxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 37 mg Butylenoxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h) ein.

Beispiel 10

[0134] Cyclohexen wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von Cyclohexen wird ein Katalysator analog Beispiel 1 verwendet. Cyclohexen wird mit Hilfe eines Verdampfers in die Gasphase gebracht.

[0135] Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper gemäß Beispiel 2 (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au gemäß Beispiel 1) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante Hexenoxid-Selektivitäten von 95% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 35 mg Hexenoxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 32 mg Hexenoxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h) ein.

Beispiel 11

[0136] 1,3-Butadien wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von 1,3-Butadien wird ein Formkörper-Katalysator analog Beispiel 2 verwendet.

[0137] Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper gemäß Beispiel 2 (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au gemäß Beispiel 1) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante Butenmonooxid-Selektivitäten von 85% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 17 mg Butenmonooxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 10 mg Butenmonooxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h) ein.

Beispiel 12

[0138] Propan wird anstelle von Propen als gesättigter

Kohlenwasserstoff eingesetzt. Zur partiellen Oxidation von Propan wird ein Formkörper-Katalysator analog Beispiel 2 verwendet.

[0139] Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper gemäß Beispiel 2 (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au gemäß Beispiel 1) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante Aceton-Selektivitäten von 75% erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 15 mg Aceton/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h), welche nach 6 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 10 mg Aceton/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au \times h) ein.

Patentansprüche

1. Formkörper enthaltend organisch-anorganische Hybridmaterialien sowie Gold- und/oder Silberpartikel.
2. Formkörper nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganischen Hybridmaterialien terminale und/oder verbrückende organische Gruppen enthalten.
3. Formkörper nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganischen Hybridmaterialien Oxide von Silizium und Titan enthalten.
4. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt von Siliziumoxid als Trägermatrix von 1 bis 80 Gew.-% aufweisen.
5. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Fremdoxide, sogenannte Promotoren, aufweisen.
6. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Bereich von 0,001 bis 4 Gew.-% Gold enthalten.
7. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Goldpartikel einen Durchmesser < 10 nm aufweisen.
8. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganischen Hybridmaterialien zusätzlich Siliziumwasserstoffeinheiten enthalten.
9. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganischen Hybridmaterialien vor oder nach der Edelmetallbelegung in der Flüssig- oder Gasphase mit wässrigen Basen behandelt werden.
10. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass deren Oberfläche mit Siliziumalkyl- und/oder Siliziumaryl-Verbindungen modifiziert wurde.
11. Verfahren zur Herstellung der Formkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Gold- und/oder Silberhaltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial mit einem Metalloxidsol und/oder Metallsäureester versetzt und, gegebenenfalls nach Zugabe eines Bindemittels und eines Füllstoffes, nach mischen und verdichten mit einem Formwerkzeug zu Formkörper überführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxidsol ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Siliziumoxidsolen, Aluminiumoxidsolen, Zirkoniumoxidsolen und Titanoxidsolen, jeweils in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln, und einem Gemisch aus zwei oder mehr Metalloxidsolen.
13. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet,

- zeichnet, dass der Metallsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Orthokieselsäureester, Tetraalkoxysilane, Alkyl(Aryl)trialkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyaluminat, Tetraalkoxyzirkonat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon. 5
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Gegenwart eines oder mehrerer organischen hydrophilen Polymere durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–14, dadurch gekennzeichnet, dass das Formwerkzeug eine Strangpresse oder Extruder ist. 10
16. Verfahren zur Herstellung der Formkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass organisch-anorganisches Hybridmaterial ohne Edelmetallgehalt durch Imprägnierung direkt auf inerte Formkörper aufgebracht wird und anschliessend der Formkörper mit Gold- und/oder Silberpartikel belegt wird. 15
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–16, dadurch gekennzeichnet dass die Formkörper in einem Zwischen- oder Endschnitt bei Temperaturen im Bereich von 100–1000°C getempert werden. 20
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperung bei Temperaturen im Bereich von 200–600°C unter Inertgas durchgeführt wird. 25
19. Verwendung der Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1–10 als Katalysator.
20. Verfahren zur selektiven und partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff und einem Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Katalysator einsetzt. 30
21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass Propen zu Propenoxid oxidiert wird. 35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -